

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11181005 A**(43) Date of publication of application: **06 . 07 . 99**

(51) Int. Cl.

**C08F 2/10**  
**C08F 4/04**  
**C08F 4/30**  
**C08F 20/06**

(21) Application number: **09353429**(22) Date of filing: **22 . 12 . 97**(71) Applicant: **NIPPON SHOKUBAI CO LTD**

(72) Inventor: **HATSUDA TAKUMI**  
**HITOMI KAZUNAO**  
**KIMURA KAZUKI**

**(54) PRODUCTION OF WATER-ABSORBING RESIN****(57) Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a water-absorbing resin, capable of giving the water-absorbing resin having an excellent quality in high productivity on a stationary aqueous solution polymerization.

**SOLUTION:** This method for producing a water-absorbing resin comprises subjecting an aqueous solution containing a hydrophilic monomer to a stationary

polymerization. Therein, the thickness of the aqueous solution is  $\approx 15$  mm, and the concentration of the hydrophilic monomer in the aqueous solution is 15-45 wt.%. Four kinds of compounds comprising an azo compound, an inorganic peroxide, a reducing agent and hydrogen peroxide are together used as the polymerization initiator. The polymerization is carried out while cooling the polymerization solution. The maximum attainable temperature of the polymerization system is  $\approx 70^{\circ}\text{C}$ .

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181005

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F 2/10			C08F 2/10	
4/04			4/04	
4/30			4/30	
20/06			20/06	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-353429	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
(22) 出願日	平成 9 年(1997) 12 月 22 日	(72) 発明者	初田 卓己 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	樋富 一尚 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	木村 一樹 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
		(74) 代理人	弁理士 松本 武彦

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 静置水溶液重合において、高い生産性で優れた品質の吸水性樹脂を得ることができるような製造方法を提供する。

【解決手段】 親水性単量体を含む水溶液を静置重合して吸水性樹脂を製造する方法において、前記水溶液の厚みが15mm以上であって、前記水溶液の親水性単量体濃度が15～45重量%であって、重合開始剤としてアゾ化合物、無機過酸化物、還元剤および過酸化水素の4種を併用し、冷却しながら重合を行い、重合系の最高到達温度を70℃以上とすることを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性単量体を含む水溶液を静置重合して吸水性樹脂を製造する方法において、前記水溶液の厚みが15mm以上であって、前記水溶液の親水性単量体濃度が15～45重量%であって、

重合開始剤としてアゾ化合物、無機過酸化物、還元剤および過酸化水素の4種を併用し、冷却しながら重合を行い、

重合系の最高到達温度を70℃以上とする、ことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

【請求項2】 前記4種の重合開始剤のうちで、過酸化水素を最後に親水性単量体を含む水溶液に添加する、請求項1記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項3】 前記親水性単量体として、酸基の50～99モル%が中和されたアニオン性不飽和単量体を用いる、請求項1または2記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項4】 重合開始温度が0～20℃である、請求項1から3のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】 【発明の属する技術分野】本発明は、吸水性樹脂の製造方法に関する。さらに詳しくは、親水性単量体を含む水溶液を静置重合して吸水性樹脂を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料等の分野では、体液を吸収させることを目的として吸水性樹脂が幅広く利用されている。上記の吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、澱粉-アクリル酸グラフト共重合体の中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、カチオン性モノマーの架橋体などが知られている。

【0003】これら吸水性樹脂を製造する方法として、アクリル酸またはその塩等を主成分とする親水性単量体を含む水溶液を攪拌しながら水溶液重合を行う方法が知られている。攪拌重合は、重合中の剪断により含水ゲル状の重合体が細分化されるために細分化工程を必要としないという点で優れているものの、重合中の剪断により得られる吸水性樹脂の性能が低下する等の問題がある。これに対し、特開昭62-156102号公報、特開平1-126310号公報、特開平3-174414号公報、特開平4-175319号公報、特開平4-236203号公報等で提案されている、単量体水溶液を無攪拌で静置重合する方法によると、上記の問題なく、吸水性樹脂を得ることができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】具体的には、特開平4-175319号公報では、比較的高濃度の親水性単量体を含む水溶液を、無攪拌（静置状態）で、かつ重合温度を20～70℃に制御して定温重合する方法が開示されている。このような比較的低温で定温重合を行うためには、その実施例に示されるように単量体水溶液の厚みを8mm以下程度と薄くし、かつ45分以上の重合時間として重合系の温度を制御する必要があり、生産性が低く工業的規模では採用し難い。

【0005】また、特開平1-126310号公報では、熱開始剤とレッドックス開始剤を用いて静置重合を行う方法が開示されている。しかしながら、重合系が冷却されていないため、重合系の最高到達温度が高くなりすぎて、吸水性樹脂にとって望ましくない水可溶分が増加するという問題がある。本発明の課題は、上記問題点を解決し、静置水溶液重合において、高い生産性で優れた品質の吸水性樹脂を得ることができるような製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは生産性を上げるためには単量体水溶液の厚みを15mm以上に厚くすることが必要と考えた。そして、この厚みで重合系を冷却し、かつ優れた品質の吸水性樹脂を得るための処方について鋭意検討を行い、本発明を完成するにいたった。

【0007】すなわち、本発明では、次の構成を採用する。「親水性単量体を含む水溶液を静置重合して吸水性樹脂を製造する方法において、前記水溶液の厚みが15mm以上であって、前記水溶液の親水性単量体濃度が15～45重量%であって、重合開始剤としてアゾ化合物、無機過酸化物、還元剤および過酸化水素の4種を併用し、冷却しながら重合を行い、重合系の最高到達温度を70℃以上とする、ことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。」

また、前記において、前記4種の重合開始剤のうちで、過酸化水素を最後に親水性単量体を含む水溶液に添加する方法を採用する。

【0008】また、前記において、前記親水性単量体として、酸基の50～99モル%が中和されたアニオン性不飽和単量体を用いる方法を採用する。また、前記において、重合開始温度が0～20℃である方法を採用する。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる親水性単量体としては、重合により吸水性樹脂となりうるものであれば特に限定されないが、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸な

どのアニオン性不飽和単量体およびその塩：アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジンなどのノニオン性の親水基含有不飽和単量体；N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドおよびそれらの四級塩などのカチオン性不飽和単量体などを挙げることができる。これらは1種または2種以上を使用することができる。

【0010】これらの中でアクリル酸またはその塩（例えば、ナトリウム、リチウム、カリウム、アンモニウム、アミン類等の塩）を主成分として用いることが好ましく、より好ましくはアクリル酸またはそのナトリウム塩である。アクリル酸またはその塩以外の他の単量体の使用量は通常全単量体中0～50モル%未満とすることが好ましく、より好ましくは0～30モル%である。

【0011】アニオン性不飽和単量体の中和率としては、酸基の50～99モル%が中和されていることが好ましい。中和率が99%を越える場合にはアルカリ性が強く人体に害を及ぼすおそれがある。50%未満では得られる吸水性樹脂の吸収倍率が低下する。親水性単量体水溶液の濃度は15～45重量%とすることが必要であり、好ましくは25～45重量%であり、さらに好ましくは30～40重量%である。15重量%未満の場合には、生産性が低い。45重量%を越えると、高分子鎖の自己架橋部分の割合が高くなり、得られる吸水性樹脂の吸収倍率が低下する。

【0012】重合に際しては、澱粉・セルロース、澱粉・セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、ポリメタアクリル酸（塩）架橋体等の親水性高分子や、次亜リン酸（塩）等の連鎖移動剤を添加してもよい。本発明において吸水性樹脂は架橋構造を有することが好ましく、架橋剤を使用しない自己架橋型のものや、2個以上の重合性不飽和基あるいは2個以上の反応性基を有する内部架橋剤を共重合または反応させた型のものが例示できる。好ましくは親水性不飽和単量体に内部架橋剤を共重合または反応させた架橋構造を有する吸水性樹脂である。

【0013】これらの内部架橋剤の具体例としては、例えば、N, N'-ジメチレンビス（メタ）アクリルアミ

ド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1, 4-ブタンジオール、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンジアミン、グリシジル（メタ）アクリレートなどを挙げることが出来る。またこれらの内部架橋剤は2種以上使用してもよい。

【0014】内部架橋剤の使用量としては前記単量体成分に対して0.005～3モル%が好ましく、より好ましくは0.01～1.5モル%である。内部架橋剤が少なすぎると、吸収速度が低下する傾向があり、逆に内部架橋剤が多すぎると、吸収倍率が低下する傾向がある。重合には重合開始剤として、アゾ化合物、無機過酸化物、還元剤および過酸化水素の4種類を併用することが必要である。本発明において、過酸化水素は無機過酸化物に含めない。アゾ化合物は熱分解型の重合開始剤であるため、重合系の温度が一定温度以上に上昇した後に働く。無機過酸化物と過酸化水素は酸化性の重合開始剤であるため、還元剤とともにレドックス系の開始剤として、または単独で熱分解型の開始剤として働く。レドックス系開始剤は加熱を必要としないので、重合の初期の低温の段階で主に働く。酸化性重合開始剤として無機過酸化物を用いることにより残存モノマー量を低減することができる。

【0015】アゾ化合物としては、2, 2'-アゾビス（N, N'-ジメチレンイソブチルアミド）、ジハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス（N, N'-ジメチレンイソブチルアミド）、4, 4'-アゾビス（4-シアノペンタノイックアシッド、アゾビスイソブチロニトリル等が例示され、無機過酸化物としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等が例示され、還元剤としては、アルカリ金属の亜硫酸塩、アルカリ金属の重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム、アスコルビン酸、エリトルビン酸等が例示される。2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジハイドロクロライド、過硫酸ナトリウム、L-アスコルビン酸、過酸化水素の組み合わせが

好ましい。

【0016】これらの重合開始剤の使用量としては、前記単量体成分に対し、アゾ化合物0.001~0.1モル%、無機過酸化物0.001~0.1モル%、還元剤0.0001~0.01モル%、過酸化水素0.001~0.01モル%の範囲が好ましい。残存モノマー量を低減するために、無機過酸化物と過酸化水素の合計量が還元剤よりも多いことがより好ましい。

【0017】上記4種の重合開始剤の投入順序としては、過酸化水素を最後に添加することが好ましい。過酸化水素を他の重合開始剤よりも先に添加すると重合が不安定になるばかりか安定した物性が得られず、結果として低い性能の吸水性樹脂になる。重合開始温度は適宜選択できるが、0~20℃の範囲が好ましく、より好ましくは5~18℃である。重合開始温度が0℃未満では誘導時間、重合時間が長くなり安定した物性が得られず、結果として低い性能の吸水性樹脂になる。一方、該温度が20℃を越えると、重合系の最高到達温度の制御が困難になり安定した物性が得られず、結果として低い性能の吸水性樹脂になる。

【0018】重合系の最高到達温度は70℃以上とすることが必要であり、好ましくは70℃以上100℃未満、より好ましくは75~95℃である。さらに好ましくは78~90℃である。該温度が70℃未満では得られる吸水性樹脂の吸収倍率が小さくなったり、未反応の単量体量が多くなる。一方、該温度が100℃以上になると得られる吸水性樹脂の水可溶分が多くなり好ましくない。

【0019】重合にともない重合熱が発生するため、本発明では冷却しながら重合を行う。冷却を行わない場合には重合系の温度が100℃以上に上昇することがある。冷却しながら重合を行うとは、重合が開始してから重合系が重合熱により最高到達温度に達するまでの間、実質的に重合系よりも低い温度のもの、例えば接触面や窒素気流で重合系を冷却することであり、例えば最高到達温度に達した後に加熱等を行うことは本発明の範囲内である。接触面で冷却を行う場合には、接触面の温度を0~20℃とすることが好ましい。該温度が0℃よりも低い場合にはその温度を達成するための特別の手段が必要となるため実用的でない。該温度が20℃よりも高い場合には重合熱の除去が十分に行えない。

【0020】重合系の厚み（親水性単量体水溶液の液高）は15mm以上であり、15~35mmの範囲がより好ましく、20~30mmの範囲がさらに好ましい。重合系の厚みが15mm未満の場合には生産性が低い。一方、重合系の厚みが35mmを越えると重合系の温度のコントロールが困難となり、最高到達温度が高くなり、得られる吸水性樹脂の水可溶分が多くなる。

【0021】重合時間（重合開始から重合系の最高到達温度に達するまでの時間）は、特に制限されないが、本

発明の要件を満たす範囲で短くしてもよく、得られる吸水性樹脂の性能を低下させずに、比較的短時間で重合を行うことが可能である。具体的には、1~30分が好ましく、3~20分がより好ましい。本発明では静置重合により重合を行う。静置重合とは、重合が開始してから、重合系が重合熱により最高到達温度に達するまでの間、実質的に攪拌することなく重合することをいう。

【0022】静置重合に使用する重合装置としては、重合系が接触する面の加熱および／または冷却を行え、重合系から溶媒が蒸発できる空間を有するものであれば特に限定されるものではない。このような重合装置としては、例えば、ベルトコンベアーの下部片面から加熱および／または冷却が行えるベルトコンベアー型重合装置；プレート面からの片面から加熱および／または冷却が行える熱交換プレート式重合装置；周囲の壁から加熱および／または冷却が行える遠心薄膜型装置または円筒型装置等が挙げられる。

【0023】本発明では、必要により、重合系が最高到達温度を示した後、重合体を保温および／または加熱する熟成工程を設けてもよい。熟成工程は重合体を40~95℃の範囲に1分~5時間、好ましくは50~90℃の範囲に5分~120分設けることができる。上記重合により得られた重合体が含水ゲル状である場合には、該含水ゲル状重合体を乾燥するため適当なサイズに粉碎・分級し、平均粒径が1~10mm程度の含水ゲル状重合体とすることができる。

【0024】含水ゲル状重合体の粉碎には、特に制限はないが、例えば、ミードチョッパーやカッティングミルを用いることができる。上記含水ゲル状重合体の乾燥には、通常の乾燥機や加熱炉を用いることができる。例えば、薄型攪拌乾燥機、回転乾燥機、円盤乾燥機、流動層乾燥機、気流乾燥機、赤外線乾燥機等である。

【0025】上記乾燥により得られた吸水性樹脂はそのまま粗粒状として、あるいは粉碎して粉末状として用いられる。本発明ではさらに粒子状の吸水性樹脂の表面近傍を架橋処理してもよく、これにより荷重下の吸収倍率の大きい吸水性樹脂を得ることができる。表面架橋処理には、吸水性樹脂の有する官能基たとえば酸性基と反応し得る架橋剤を用いればよく、通常、該用途に用いられている公知の架橋剤が例示される。

【0026】表面架橋剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1,4-ジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサノール

ル、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等の多価エポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物や、それらの無機塩ないし有機塩（例えば、アジチニウム塩等）；2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1, 2-エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物；1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、1, 3-ジオキササン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキササン-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキササン-2-オン、1, 3-ジオキサソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 $\alpha$ -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物、および、その多価アミン付加物（例えばハーキュレス製カイメン：登録商標）；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の水酸化物及び塩化物等の多価金属化合物等が挙げられる。これらの中でも多価アルコール化合物、多価エポキシ化合物、多価アミン化合物やそれらの塩、アルキレンカーボネート化合物が好ましい。これらの表面架橋剤は単独で用いてもよいし、二種以上併用してもよい。

【0027】表面架橋剤の量としては、吸水性樹脂100重量部に対して0.001~10重量部用いるのが好ましく、0.01~5重量部用いるのがより好ましい。加熱処理には通常の乾燥機や加熱炉を用いることができる。例えば、薄型攪拌乾燥機、回転乾燥機、円盤乾燥機、流動層乾燥機、気流乾燥機、赤外線乾燥機等である。その場合、加熱処理温度は好ましくは40~250℃、より好ましくは90~230℃、さらに好ましくは120~220℃である。加熱処理時間としては、通常1~120分が好ましく、10~60分がより好ましい。

【0028】本発明の製造方法で得られた吸水性樹脂は酸化チタン、酸化ケイ素、活性炭などの無機微粒子；ポ

リメタアクリル酸メチル等の有機微粒子；パルプなどの親水性繊維；ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維等の合成繊維；ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等の界面活性剤等をその製造工程の途中であるいは製造後に添加しても良い。

#### 【0029】

【実施例】以下に実施例によりさらに詳細に本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中で「部」とは特にことわりがない限り「重量部」を表すものとする。

〔吸収倍率〕吸水性樹脂A (g) (約0.2 g) を不織布製の袋 (60mm×60mm) に均一に入れ、人工尿 (硫酸ナトリウム0.200%, 塩化カリウム0.200%, 塩化マグネシウム6水和物0.050%, 塩化カルシウム2水和物0.025%, リン酸2水素アンモニウム0.035%, リン酸水素2アンモニウム0.015%, 脱イオン水99.475%) 中に浸漬した。60分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250Gにて3分間水切りを行った後、袋の重量W (g) を測定した。同様の操作を吸水性樹脂を用いずに行い、そのときの袋の重量B (g) を測定した。そして、得られた重量から次式にしたがって、吸水性樹脂の吸収倍率を算出した。

$$\text{【0030】 吸収倍率 (g/g) = (W (g) - B (g) - A (g)) / A (g)}$$

〔吸水性樹脂の可溶分〕吸水性樹脂C (g) (約0.5 g) を1000gの脱イオン交換水中に分散し、16時間攪拌した後、濾紙で濾過した。次に、得られた濾液50gを100mlビーカーにとり、該濾液に0.1N-水酸化ナトリウム水溶液1ml、N/200-メチルグリコールキトサン水溶液10ml、および0.1%トルイジンブルー水溶液4滴を加えた。次いで、上記ビーカーの溶液を、N/400ポリビニル硫酸カリウム水溶液を用いてコロイド滴定し、溶液の色が青色から赤紫色に変化した時点を滴定の終点として滴定量D (ml) を求めた。また、濾液50gに代えて脱イオン水50gを用いて同様の操作を行い、ブランクとして滴定量E (ml) を求めた。そして、これら滴定量と吸水性樹脂を構成するモノマーの平均分子量Fとから、次式にしたがって可溶分 (重量%) 量を算出した。

$$\text{【0031】 可溶分 (重量\%) = (E (ml) - D (ml)) \times 0.005 / C (g) \times F}$$

〔残存モノマー〕脱イオン水1000gに吸水性樹脂0.5gを加え、攪拌下で2時間抽出した後、膨潤ゲル化した吸水性樹脂を濾紙を用いて濾別し、濾液中の残存モノマー量を液体クロマトグラフィーで分析した。一方、既知濃度のモノマー標準溶液を同様に分析して得た検量線を外部標準とし、濾液の希釈倍率を考慮して、吸水性樹脂中の残存モノマー量を求めた。

実施例1

温度計、窒素ガス導入管および排気孔を備えた蓋と底面300mm×220mm、深さ60mmのバットからなる反応容器に、アクリル酸204g、37%アクリル酸ナトリウム水溶液1339g、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量478）1.58g、および脱イオン水442gを供給混合し、17℃の水浴に底から10mmの高さまで浸した。この水溶液に窒素ガスを導入し脱気した後、窒素気流雰囲気下5%V-50

（和光純薬工業製アゾ系重合開始剤）水溶液3.24g、5%過硫酸ナトリウム3.24gおよび1%L-アスコルビン酸水溶液2.92gを添加混合した。次に、35%過酸化水素水3.34gを添加混合した。単量体濃度は35重量%、水溶液の厚みは23mmであった。1分後に重合が開始し、反応系温度は17℃であった。重合開始後、重合系は攪拌せずに、水浴の温度を10℃にし冷却を行った。12分後に重合系は最高到達温度の80℃を示した。この後、水浴の温度を60℃にし20分後に含水ゲル状重合体を得た。この含水ゲル状重合体の厚さは23mmであった。この含水ゲル状重合体をミートチョッパーで解砕し、160℃、65分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、吸水性樹脂（1）を得た。

【0032】吸水性樹脂（1）は、吸収倍率66倍、可溶分12%および残存モノマー520ppmであった。

#### 実施例2

アクリル酸10.70部、37%アクリル酸ナトリウム水溶液70.07部、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量478）0.08部、および脱イオン水19.15部からなる水溶液を調製し、窒素ガスを導入し脱気した。上記水溶液1156g/分と窒素ガスを導入し脱気した9.6%V-50（和光純薬工業製アゾ系重合開始剤）水溶液10g/分、14%過硫酸ナトリウム水溶液10g/分、および0.87%L-アスコルビン酸水溶液10g/分をラインミキシングした後、更に窒素ガスを導入し脱気した0.69%過酸化水素水を10g/分でラインミキシングし、窒素気流雰囲気下の可動式ベルト重合機に供給した。単量体濃度は35重量%、水溶液の厚みは25mmであった。可動式ベルトは140mm/分で駆動させた。1分後に重合が開始し、反応系温度は18℃であった。重合系は攪拌されることなく、ベルト面の温度を10℃にして冷却された。7分後に重合系は最高到達温度の87℃を示した。この後、ベルト面の温度を60℃にして含水ゲル状重合体を得た。この含水ゲル状重合体の厚さは25mmであった。この含水ゲル状重合体をミートチョッパーで解砕し、160℃、65分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、吸水性樹脂（2）を得た。

【0033】吸水性樹脂（2）は、吸収倍率64倍、可溶分12%および残存モノマー500ppmであった。

#### 比較例1

温度計、窒素ガス導入管および排気孔を備えた蓋と底面300mm×220mm、深さ60mmのバットからなる反応容器に、アクリル酸204g、37%アクリル酸ナトリウム水溶液1339g、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量478）1.58g、および脱イオン水445gを供給混合し、15℃の水浴に底から10mmの高さまで浸した。この水溶液に窒素ガスを導入し脱気した後、窒素気流雰囲気下5%V-50

（和光純薬工業製アゾ系重合開始剤）水溶液3.24gおよび1%L-アスコルビン酸水溶液2.92gを添加混合した。次に、35%過酸化水素水3.34gを添加混合した。単量体濃度は35重量%、水溶液の厚みは23mmであった。1分後に重合が開始し、反応系温度は15℃であった。重合開始後、重合系は攪拌せずに、水浴の温度を10℃にし冷却を行った。12分後に重合系は最高到達温度の78℃を示した。この後、水浴の温度を60℃にし20分後に含水ゲル状重合体を得た。この含水ゲル状重合体の厚さは23mmであった。この含水ゲル状重合体をミートチョッパーで解砕し、160℃、65分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、吸水性樹脂（3）を得た。

【0034】吸水性樹脂（3）は、吸収倍率61倍、可溶分12%および残存モノマー2300ppmであった。

#### 比較例2

内容積10Lのシグマ型羽根を2本有するジャケット付きステンレス製双腕型ニーダー（小池鉄工（有）製）に温度計、窒素ガス導入管および排気孔を備えた蓋をつけた反応容器に、アクリル酸672g、37%アクリル酸ナトリウム水溶液4400g、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量478）5.19g、および脱イオン水1467gを供給混合した。この水溶液を25℃に保ったまま、窒素ガスを導入し脱気した。その後、ニーダーのブレードを攪拌しながら窒素気流下10%V-50（和光純薬工業製アゾ系重合開始剤）水溶液5.33g、10%過硫酸ナトリウム水溶液5.33gおよび2%L-アスコルビン酸水溶液4.79gを添加混合した。次に、0.35%過酸化水素水10.96gを添加混合した。単量体濃度は35重量%であった。1分後に重合が開始し、反応系温度は25℃であった。重合開始後もニーダーのブレードを攪拌し、重合系は13分後に最高到達温度の75℃を示した。この後、ジャケットの温度を60℃にし20分後に含水ゲル状重合体を得た。この含水ゲル状重合体の平均粒子径は約3mmであった。この含水ゲル状重合体をミートチョッパーで解砕し、160℃、65分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、吸水性樹脂（4）を得た。

【0035】吸水性樹脂（4）は、吸収倍率58倍、可溶分13%および残存モノマー1100ppmであった。

## 比較例3

温度計、窒素ガス導入管および排気孔を備えた蓋と底面300mm×220mm、深さ60mmのバットからなる反応容器に、アクリル酸204g、37%アクリル酸ナトリウム水溶液1339g、ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量478)1.58g、および脱イオン水442gを供給混合し、30℃の水浴に底から10mmの高さまで浸した。この水溶液に窒素ガスを導入し脱気した後、窒素気流雰囲気下5%V-50

(和光純薬工業製アゾ系重合開始剤)水溶液3.24g、5%過硫酸ナトリウム3.24gおよび1%L-アスコルビン酸水溶液2.92gを添加混合した。次に、35%過酸化水素水3.34gを添加混合した。単量体濃度は35重量%、水溶液の厚みは23mmであった。1分後に重合が開始し、反応系温度は30℃であった。重合開始後、重合系は攪拌せずに、水浴の温度を1℃にし冷却を行った。14分後に重合系は最高到達温度の58℃を示した。この後、水浴の温度を55℃にし20分後に含水ゲル状重合体を得た。この含水ゲル状重合体の厚さは23mmであった。この含水ゲル状重合体をミート

チョッパーで解砕し、160℃、65分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、吸水性樹脂(5)を得た。

【0036】吸水性樹脂(5)は、吸収倍率59倍、可溶分12%および残存モノマー1600ppmであった。

## 比較例4

温度計、窒素ガス導入管および排気孔を備えた蓋と底面300mm×220mm、深さ60mmのバットからなる反応容器に、アクリル酸204g、37%アクリル酸ナトリウム水溶液1339g、ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量478)1.58g、および脱イオン水442gを供給混合し、30℃の水浴に底から10mmの高さまで浸した。この水溶液に窒素ガスを導入し脱気した後、窒素気流雰囲気下5%V-50

(和光純薬工業製アゾ系重合開始剤)水溶液3.24g、5%過硫酸ナトリウム3.24gおよび1%L-アスコルビン酸水溶液2.92gを添加混合した。次に、35%過酸化水素水3.34gを添加混合した。単量体濃度は35重量%、水溶液の厚みは23mmであった。1分後に重合が開始し、反応系温度は30℃であった。重合開始後、重合系は攪拌せずに、水浴の温度を30℃にし冷却を行った。12分後に重合系は最高到達温度の105℃を示した。この後、水浴の温度を60℃にし20分後に含水ゲル状重合体を得た。この含水ゲル状重合

体の厚さは23mmであった。この含水ゲル状重合体をミートチョッパーで解砕し、160℃、65分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、吸水性樹脂(6)を得た。

【0037】吸水性樹脂(6)は、吸収倍率67倍、可溶分20%および残存モノマー1300ppmであった。

## 比較例5

温度計、窒素ガス導入管および排気孔を備えた蓋と2Lのビーガーからなる反応容器に、アクリル酸25.2g、50%アクリル酸ナトリウム水溶液122.3g、ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量478)0.0487g、および脱イオン水29.9gを供給混合し、30℃の水浴に底から20mmの高さまで浸した。この水溶液に窒素ガスを導入し脱気した後、窒素気流雰囲気下3%V-50(和光純薬工業製アゾ系重合開始剤)水溶液0.67g、3%過硫酸ナトリウム0.67gおよび0.5%L-アスコルビン酸水溶液0.72gを添加混合した。次に、0.35%過酸化水素水0.41gを添加混合した。単量体濃度は48重量%

%、水溶液の厚みは20mmであった。1分後に重合が開始し、反応系温度は30℃であった。重合開始後、重合系は攪拌せずに、水浴の温度を5℃にし冷却を行った。11分後に重合系は最高到達温度の71℃を示した。この後、水浴の温度を60℃にし20分後に含水ゲル状重合体を得た。この含水ゲル状重合体の厚さは20mmであった。この含水ゲル状重合体をミートチョッパーで解砕し、160℃、65分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、吸水性樹脂(7)を得た。

【0038】吸水性樹脂(7)は、吸収倍率56倍、可溶分12%および残存モノマー1000ppmであった。

## 【0039】

【発明の効果】本発明によると、吸収倍率が高く、可溶分および残存モノマーの少ない吸水性樹脂を高い生産性で得ることができる。上記効果を奏することから、本発明により得られた吸水性樹脂は、衛生材料(子供用および大人用紙おむつ、生理用ナプキン、失禁用パッドなど)などの人体に接する用途;油中の水の分離材;その他の脱水または乾燥剤;植物や土壌などの保水材;ヘドロなどの凝固剤;結露防止剤;電線あるいは光ファイバー用止水材;土木建築用止水材など、吸水、保水、湿润、膨潤、ゲル化を必要とする各種産業用途に有用である。